

Patent Assignee: JSR CORP (JAPS)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2002020688	A	20020123	JP 2000205945	A	20000706	200243 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2000205945 A 20000706
Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2002020688	A		23	C09D-183/04	

Abstract (Basic): JP 2002020688 A

NOVELTY - A novel manufacturing method (M1) of membrane forming compositions comprises a process where at least one kind of silane compound (A) is hydrolyzed in the presence of a certain nitrogen onium salt type compound (B).

DETAILED DESCRIPTION - A novel manufacturing method (M1) of membrane forming compositions comprises a process where at least one kind of silane compound (A) is hydrolyzed in the presence of a certain nitrogen onium salt type compound (B). (A) is selected from the group of silane compounds of formula (1), (2), and (3).

R=H or fluorine atom or univalent organic group;

kekka.TXT

R1=univalent organic group;

a=1-2;

R2=univalent organic group;

R3-R6=univalent organic group;

b and c=0-2;

R7=O or phenylene or -(CH₂)_n- group;

n=1-6;

d=0 or 1.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(1) a membrane forming composition (P1) that is manufactured by means of (M1). Also claimed is a novel manufacturing method of the membrane (M2) where (P1) is coated on the surface of a substrate and then is heated; and

(2) a novel siliceous membrane (P2) that is obtained by means of (M2).

USE - (M1) is suitable for manufacture of (P1). (P1) and (M2) are suitable for forming interlayer insulating membranes in semiconductor elements, particularly (P2).

ADVANTAGE - (P1) and (M2) can form (P2) that is excellent in mechanical strength and insulation properties, has a specific permittivity value only slightly dependent on temperature, and hardly causes the change of specific permittivity even after the pressure cooker test.

pp; 23 DwgNo 0/0

Title Terms: MANUFACTURE; METHOD; MEMBRANE; FORMING; COMPOSITION; INTERLAYER; INSULATE; MEMBRANE; SEMICONDUCTOR; ELEMENT; ONE; KIND; SILANE; COMPOUND; HYDROLYSIS; PRESENCE; NITROGEN; ONIUM; SALT
Derwent Class: A26; A85; E11; G02; L03; U11
International Patent Class (Main): C09D-183/04
International Patent Class (Additional): C09D-183/02; C09D-183/14
File Segment: CPI; EPI

→ 1/5/2

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014313113 **Image available**

WPI Acc No: 2002-133815/200218

XRAM Acc No: C02-041195

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-20688

(P 2 0 0 2 - 2 0 6 8 8 A)

(43)公開日 平成14年1月23日(2002.1.23)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

マークコード (参考)

C09D183/04

C09D183/04

4J038

183/02

183/02

183/14

183/14

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全23頁)

(21)出願番号

特願2000-205945(P 2000-205945)

(22)出願日

平成12年7月6日(2000.7.6)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 林 英治

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 西川 通則

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 山田 欣司

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】膜形成用組成物の製造方法、膜形成用組成物、膜の形成方法およびシリカ系膜

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の比誘電率の温度依存性が小さく、P C T (Pressure Cooker Test) 後の比誘電率変化が少なく、かつ塗膜の機械的強度に優れたシリカ系膜が形成可能な膜形成用組成物を得る。

【解決手段】 (A) 下記一般式 (1)、(2)、(3) で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を、(B) 窒素オニウム塩化合物の存在化で加水分解する事を特徴とする膜形成用組成物の製造方法。

 $R_x(Si)(OR^1)_{4-x} \dots \dots \dots (1)$ $Si(OR^2)_4 \dots \dots \dots (2)$ $R^3_x(R^4O)_{3-b}Si-(R^7)_d-Si(OR^5)_{3-c}R^6 \dots \dots \dots (3)$

(式中 R は水素原子、フッ素原子、又は一価の有機基、
 $R^1 \sim R^6$ は一価の有機基、 R^7 は酸素原子、フェニレン基又は $-(CH_2)_n$ 、 a は 1 ~ 2 の整数、 b 、 c は 0 ~ 2 の数、 d は 0 又は 1、 n は 1 ~ 6 の整数を示す。)

【特許請求の範囲】

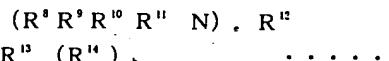
【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式(2)で表される化合物および下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を、



[式中、 $R^3 \sim R^6$ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 b および c は同一または異なり、0~2の数を示し、 R^7 は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_n-$ 。 $-$ で表される基(ここで、 n は1~6の整数である)、 d は0または1を示す。]

(B) 窒素オニウム塩化合物の存在下で加水分解することを特徴とする膜形成用組成物の製造方法。

【請求項2】 (B) 窒素オニウム塩化合物が(B-



(式中、 $R^8 \sim R^{11}$ は同一または異なり、それぞれ水素原子、炭素数1~10のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリール基、アリールアルキル基を示し、 R^{12} はハロゲン原子、1~4価のアニオン性基を示し、 e は1~4の整数を示し、 R^{13} は窒素原子を含有する g 価の環状カチオン性基を示し、 R^{14} はハロゲン原子、 f 価のアニオン性基を示し、 f は1~4の整数、 g は1~ f の整数を示し、 $g \cdot h \leq f$ である。)

【請求項4】 (B) 成分の使用量が、(A) 成分中のアルコキシル基の総量1モルに対して0.00001~1モルであることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項5】 加水分解時の(A)成分の濃度が0.5~10重量% (完全加水分解縮合物換算) であることを



(R^{15} および R^{16} は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基または CH_2CO- から選ばれる1価の有機基を示し、 g は1~2の整数を表す。)

【請求項10】 請求項8記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法。

【請求項11】 請求項10記載の膜の形成方法によって得られるシリカ系膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、膜形成用組成物の製造法とそれを用いた膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の比誘電率の温度依存性が小さく、PCT (Pressure Cooker Test) 後の比誘電率変化が少なく、かつ塗膜の機械的強度に優れたシリカ系膜が形成可能な膜形成用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシ

R, Si (OR¹) (1)

(式中、Rは水素原子、フッ素原子または1価の有機基、R¹は1価の有機基、aは1~2の整数を示す。)

Si (OR²) (2)

(式中、R²は1価の有機基を示す。)

Si (OR⁵) R⁶, (3)

1) 窒素含有化合物と(B-2)アニオン性基含有化合物およびハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種とから形成されるものであることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物の製造方法。

【請求項3】 (B) 成分が、下記一般式(4)で表される化合物および(5)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物の製造方法。

. (4)

(5)

特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物の製造方法。

【請求項6】 さらに(C)水および(D)沸点100℃以下のアルコールの存在下に(A)成分を加水分解することを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物の製造方法。

【請求項7】 (C)水の使用量が、(A)成分1モルに対して0.5~150モルであることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物の製造方法。

【請求項8】 請求項1~6記載の製造方法で得られる膜形成用組成物。

【請求項9】 (E)下記一般式(6)で表される溶剤を含有することを特徴とする請求項7記載の膜形成用組成物。

. (6)

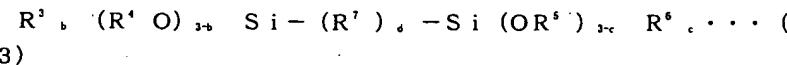
リカ(SiO₂)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG (Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになっている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低比誘電率の層間絶縁膜が開発されている。特に半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、塗膜の比誘電率の温度依存性が小さく、PCT後の比誘電率変化が少なく、かつ塗膜の機械的強度に優れた層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

【0003】 低比誘電率の材料としては、アンモニアの存在下にアルコキシランを縮合して得られる微粒子とアルコキシランの塩基性部分加水分解物との混合物からなる組成物(特開平5-263045、同5-315319)や、ポリアルコキシランの塩基性加水分解物をアンモニアの存在下縮合することにより得られた塗布

液(特開平11-340219、同11-340220)が提案されているが、これらの方針で得られる材料は、反応の生成物の性質が安定せず、塗膜の比誘電率の温度依存性、PCT後の比誘電率変化、塗膜の機械的強度などの膜特性のバラツキも大きいため、工業的生産には不向きであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、塗膜の比誘電率の温度依存性が小さく、PCT後の比誘電率変化が少なく、かつ塗膜の機械的強度に優れた膜形成用組成物および該組成物から得られるシリカ系膜を提供する。



[式中、 $R^3 \sim R^6$ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 b および c は同一または異なり、0~2の数を示し、 R^7 は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_n-$ 。 $-\cdot$ で表される基(ここで、 n は1~6の整数である)、 d は0または1を示す。]

(B) 窒素オニウム塩化合物の存在下で加水分解することを特徴とする膜形成用組成物の製造方法に関する。次に、本発明は、上記製造方法で得られる膜形成用組成物に関する。次に、本発明は、上記膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法に関する。次に、本発明は、上記膜の形成方法によって得られるシリカ系膜に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、(A)成分の加水分解縮合物とは、上記化合物(1)~(3)の群から選ばれた少なくとも1種の加水分解物縮合物である。ここで、(A)成分における加水分解物とは、上記(A)成分を構成する化合物(1)~(3)に含まれる $R^1 O$ 基、 $R^2 O$ 基、 $R^4 O$ 基および $R^5 O$ 基のすべてが加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、(A)成分における縮合物は、(A)成分を構成する化合物(1)~(3)の加水分解物のシラノール基が縮合して $Si-O-Si$ 結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

【0007】化合物(1);上記一般式(1)において、 R および R' の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式(1)において、 R は1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、

ことを目的とする。

【0005】

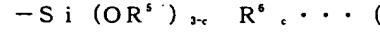
【課題を解決するための手段】本発明は、(A)下記一般式(1)で表される化合物(以下、「化合物1」ともいう)、下記一般式(2)で表される化合物(以下、「化合物2」ともいう)および下記一般式(3)(以下、「化合物3」ともいう)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を



(式中、 R は水素原子、フッ素原子または1価の有機基、 R' は1価の有機基、 a は1~2の整数を示す。)



(式中、 R^2 は1価の有機基を示す。)



エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0008】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ- n -プロポキシシラン、トリ- $isop$ -プロポキシシラン、トリ- n -ブロトキシシラン、トリ- sec -ブロトキシシラン、トリ- $tert$ -ブロトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ- n -プロポキシシラン、フルオロトリ- $isop$ -プロポキシシラン、フルオロトリ- n -ブロトキシシラン、フルオロトリ- sec -ブロトキシシラン、フルオロトリ- $tert$ -ブロトキシシラン、フルオロトリフェノキシシランなど;

【0009】メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ- n -プロポキシシラン、メチルトリ- $isop$ -プロポキシシラン、メチルトリ- n -ブロトキシシラン、メチルトリ- sec -ブロトキシシラン、メチルトリ- $tert$ -ブロトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ- n -プロポキシシラン、エチルトリ- $isop$ -プロポキシシラン、エチルトリ- n -ブロトキシシラン、エチルトリ- sec -ブロトキシシラン、エチルトリ- $tert$ -ブロトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ- n -プロポキシシラン、ビニルトリ- $isop$ -プロポキシシラン、ビニルトリ- n -ブロトキシシラン、ビニルトリ- sec -ブロトキシシラン、ビニルトリ- $tert$ -ブロトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、 n -ブロピル

トリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-i so-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-i so-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、i-プロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-i so-ブロポキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリ-n-ブロポキシシラン、sec-ブチルトリ-i so-ブロポキシシラン、sec-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、tert-ブチルトリメトキシシラン、tert-ブチルトリエトキシシラン、tert-ブチルトリ-n-ブロポキシシラン、tert-ブチルトリ-i so-ブロポキシシラン、tert-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、tert-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、tert-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、tert-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-n-ブロポキシシラン、フェニルトリ-i so-ブロポキシシラン、フェニルトリ-n-ブトキシシラン、フェニルトリ-sec-ブトキシシラン、フェニルトリ-tert-ブトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、γ-トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；【0010】ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ-n-ブロポキシシラン、ジメチルジ-i so-ブロポキシシラン、ジメチルジ-n-ブトキシシラン、ジメチルジ-tert-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジ-n-ブロポキシシラン、ジエチルジ-i so-ブロポキ

【0011】化合物(1)として好ましい化合物は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*i s o*-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、

ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0012】化合物(2)；上記一般式(2)において、R²で表される1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(2)で表される化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-ブロポキシシラン、テトラ-isooブロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシラン、テトラ-sec-ブトキシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどが挙げられる。

チルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを挙げることができる。

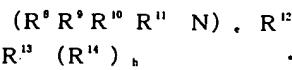
【0016】これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを、好みの例として挙げることができる。

【0017】さらに、一般式(3)において、R' が- $(CH_2)_n$ で表される基の化合物としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)エタ

ン、1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)ベンゼ

ン、1, 3-ビス(トリ-*t*-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*n*-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*i*-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*n*-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*s*ec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*t*-ブトキシシリル)ベンゼンなど挙げることができる。

【0018】これらのうち、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンなどを好ましい例として挙げることができる。本発明において、(A)成分を構成する化合物(1)～(3)としては、上記化合物(1)、(2)および(3)の1種もしくは2種以上を用いることができる。なお、(A)成分中、各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、化合物(2)は、



(式中、R⁸～R¹¹は同一または異なり、それぞれ水素原子、炭素数1～10のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリール基、アリールアルキル基を示し、R¹²はハロゲン原子、1～4価のアニオン性基を示し、eは1～4の整数を示し、R¹³は窒素原子を含有するg価の環状カチオン性基を示し、R¹⁴はハロゲン原子、f価のアニオン性基を示し、fは1～4の整数、gは1～fの整数を示し、g・h≤fである。)

上記において炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などを、アリール基としては、フェニル基、トリル基などを、アリールアルキル基としては、ベンジル基などを、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子などを示す。1～4価のアニオン性基とは、1～4個のアニオン性基を有する化合物に由来する基であり、窒素原子を含有するg価の環状カチオン性基とは、g個の窒素原子を

化合物(1)～(3)の総量中、5～75重量%、好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは15～70重量%である。また、化合物(1)および/または

(3)は、化合物(1)～(3)の総量中、95～25重量%、好ましくは90～30重量%、さらに好ましくは85～30重量%である。化合物(2)が、化合物(1)～(3)の総量中、5～75重量%であることが、得られる塗膜の弾性率が高く、かつ低誘電性に特に優れる。ここで、本発明において、完全加水分解縮合物

とは、化合物(1)～(3)中のR¹ O-基、R² O-基、R³ O-基およびR⁵ O-基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となったものをいう。また、(A)成分としては、得られる組成物の貯蔵安定性がより優れるので、化合物(1)および化合物(2)の加水分解縮合物であることが好ましい。

【0019】本発明の(A)加水分解縮合物を製造するに際しては、上記化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、(B)成分を用いることが特徴である。本発明において(B)成分を用いることにより、塗膜の比誘電率の温度依存性とPCT後の比誘電率変化が少ないシリカ系膜を得ることができる。本発明で使用することのできる窒素オニウム塩化合物は、(B-1)窒素含有化合物と(B-2)アニオン性基含有化合物およびハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種とから形成される塩である。本発明において、アニオン性基としては、水酸基、硝酸基、カーボネート基、カルボキシル基、スルホニル基、ホスホニル基、カルボニル基およびフェノキシ基である。(B)成分としては、下記一般式(4)で表される化合物および一般式(5)で表される化合物を挙げることができる。

..... (4)

(5)

有する芳香族化合物、g個の窒素原子を有する複素環化合物、g個の窒素原子を有する脂肪族環化合物に由来する基である。

【0020】一般式(4)で表される化合物としては、例えば、水酸化アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、沃化アンモニウム、フッ化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、リン酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、フェノールアンモニウム、酢酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、アルギン酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、フタル酸アンモニウム、サリチル酸アンモニウム、コハク酸アンモニウム、マレイン酸アンモニウム、プロピオン酸アンモニウム、ブタン酸アンモニウム、ペンタン酸アンモニウム、ヘキサン酸アンモニウム、ヘプタン酸アンモニ

酸メチルアンモニウム、リンゴ酸メチルアンモニウム、グルタル酸メチルアンモニウム；水酸化ジメチルアンモニウム、塩化ジメチルアンモニウム、臭化ジメチルアンモニウム、沃化ジメチルアンモニウム、フッ化ジメチルアンモニウム、硝酸ジメチルアンモニウム、硫酸ジメチルアンモニウム、硫酸水素ジメチルアンモニウム、リン酸ジメチルアンモニウム、炭酸ジメチルアンモニウム、フェノールジメチルアンモニウム、酢酸ジメチルアンモニウム、アジピン酸ジメチルアンモニウム、アルギン酸ジメチルアンモニウム、安息香酸ジメチルアンモニウム、硫酸ジメチルアンモニウム、クエン酸ジメチルアンモニウム、ギ酸ジメチルアンモニウム、炭酸水素ジメチルアンモニウム、タル酸ジメチルアンモニウム、サリチル酸ジメチルアンモニウム、コハク酸ジメチルアンモニウム、マレイン酸ジメチルアンモニウム、プロピオン酸ジメチルアンモニウム、ブタン酸ジメチルアンモニウム、ペンタン酸ジメチルアンモニウム、ヘキサン酸ジメチルアンモニウム、ヘプタン酸ジメチルアンモニウム、オクタン酸ジメチルアンモニウム、ノナン酸ジメチルアンモニウム、デカン酸ジメチルアンモニウム、シウ酸ジメチルアンモニウム、メチルマロン酸ジメチルアンモニウム、セバシン酸ジメチルアンモニウム、没食子酸ジメチルアンモニウム、酪酸ジメチルアンモニウム、メリット酸ジメチルアンモニウム、アラキドン酸ジメチルアンモニウム、シキミ酸ジメチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸ジメチルアンモニウム、オレイン酸ジメチルアンモニウム、ステアリン酸ジメチルアンモニウム、リノール酸ジメチルアンモニウム、リノレイン酸ジメチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸ジメチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸ジメチルアンモニウム、モノクロロ酢酸ジメチルアンモニウム、ジクロロ酢酸ジメチルアンモニウム、トリクロロ酢酸ジメチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸ジメチルアンモニウム、マロン酸ジメチルアンモニウム、スルホン酸ジメチルアンモニウム、スマル酸ジメチルアンモニウム、酒石酸ジメチルアンモニウム、イタコン酸ジメチルアンモニウム、メサコン酸ジメチルアンモニウム、シトラコン酸ジメチルアンモニウム、リンゴ酸ジメチルアンモニウム、グルタル酸ジメチルアンモニウム；水酸化トリメチルアンモニウム、塩化トリメチルアンモニウム、臭化トリメチルアンモニウム、沃化トリメチルアンモニウム、フッ化トリメチルアンモニウム、硝酸トリメチルアンモニウム、硫酸トリメチルアンモニウム、硫酸水素トリメチルアンモニウム、リン酸トリメチルアンモニウム、炭酸トリメチルアンモニウム、フェノールトリメチルアンモニウム、酢酸トリメチルアンモニウム、アジピン酸トリメチルアンモニウム、アルギン酸トリメチルアンモニウム、安息香酸トリメチルアンモニウム、硫酸トリメチルアンモニウム、クエン酸トリメチルアンモニウム、ギ酸トリメチルアンモニウム

ニウム、炭酸水素トリメチルアンモニウム、フタル酸トリメチルアンモニウム、サリチル酸トリメチルアンモニウム、コハク酸トリメチルアンモニウム、マレイン酸トリメチルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルアンモニウム、ブタン酸トリメチルアンモニウム、ペンタン酸トリメチルアンモニウム、ヘキサン酸トリメチルアンモニウム、ヘプタン酸トリメチルアンモニウム、オクタン酸トリメチルアンモニウム、ノナン酸トリメチルアンモニウム、デカン酸トリメチルアンモニウム、シュウ酸トリメチルアンモニウム、メチルマロン酸トリメチルアンモニウム、セバシン酸トリメチルアンモニウム、没食子酸トリメチルアンモニウム、酪酸トリメチルアンモニウム、メリット酸トリメチルアンモニウム、アラキドン酸トリメチルアンモニウム、シキミ酸トリメチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリメチルアンモニウム、オレイン酸トリメチルアンモニウム、ステアリン酸トリメチルアンモニウム、リノール酸トリメチルアンモニウム、リノレイン酸トリメチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリメチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリメチルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリメチルアンモニウム、ジクロロ酢酸トリメチルアンモニウム、トリクロロ酢酸トリメチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸トリメチルアンモニウム、マロン酸トリメチルアンモニウム、スルホン酸トリメチルアンモニウム、フマル酸トリメチルアンモニウム、酒石酸トリメチルアンモニウム、イタコン酸トリメチルアンモニウム、メサコン酸トリメチルアンモニウム、シトラコン酸トリメチルアンモニウム、リンゴ酸トリメチルアンモニウム、グルタル酸トリメチルアンモニウム；水酸化エチルアンモニウム、塩化エチルアンモニウム、臭化エチルアンモニウム、沃化エチルアンモニウム、フッ化エチルアンモニウム、硝酸エチルアンモニウム、硫酸エチルアンモニウム、硫酸水素エチルアンモニウム、リン酸エチルアンモニウム、炭酸エチルアンモニウム、フェノールエチルアンモニウム、酢酸エチルアンモニウム、アジピン酸エチルアンモニウム、アルギン酸エチルアンモニウム、安息香酸エチルアンモニウム、硫酸エチルアンモニウム、クエン酸エチルアンモニウム、ギ酸エチルアンモニウム、炭酸水素エチルアンモニウム、フタル酸エチルアンモニウム、サリチル酸エチルアンモニウム、コハク酸エチルアンモニウム、マレイン酸エチルアンモニウム、プロピオン酸エチルアンモニウム、ブタン酸エチルアンモニウム、ペンタン酸エチルアンモニウム、ヘキサン酸エチルアンモニウム、ヘプタン酸エチルアンモニウム、オクタン酸エチルアンモニウム、ノナン酸エチルアンモニウム、デカン酸エチルアンモニウム、シュウ酸エチルアンモニウム、メチルマロン酸エチルアンモニウム、セバシン酸エチルアンモニウム、没食子酸エチルアンモニウム、メリット酸エチルアンモニウム、アラキ

ン酸ジエチルアンモニウム、シトラコン酸ジエチルアンモニウム、リンゴ酸ジエチルアンモニウム、グルタル酸ジエチルアンモニウム；水酸化トリエチルアンモニウム、塩化トリエチルアンモニウム、臭化トリエチルアンモニウム、沃化トリエチルアンモニウム、フッ化トリエチルアンモニウム、硝酸トリエチルアンモニウム、硫酸トリエチルアンモニウム、硫酸水素トリエチルアンモニウム、リン酸トリエチルアンモニウム、炭酸トリエチルアンモニウム、フェノールトリエチルアンモニウム、酢酸トリエチルアンモニウム、アジピン酸トリエチルアンモニウム、アルギン酸トリエチルアンモニウム、安息香酸トリエチルアンモニウム、硫酸トリエチルアンモニウム、クエン酸トリエチルアンモニウム、ギ酸トリエチルアンモニウム、炭酸水素トリエチルアンモニウム、フタル酸トリエチルアンモニウム、サリチル酸トリエチルアンモニウム、コハク酸トリエチルアンモニウム、マレイン酸トリエチルアンモニウム、プロピオン酸トリエチルアンモニウム、ブタン酸トリエチルアンモニウム、ペントタン酸トリエチルアンモニウム、ヘキサン酸トリエチルアンモニウム、ヘプタン酸トリエチルアンモニウム、オクタン酸トリエチルアンモニウム、ノナン酸トリエチルアンモニウム、デカン酸トリエチルアンモニウム、シウウ酸トリエチルアンモニウム、メチルマロン酸トリエチルアンモニウム、セバシン酸トリエチルアンモニウム、没食子酸トリエチルアンモニウム、酪酸トリエチルアンモニウム、メリット酸トリエチルアンモニウム、アラキドン酸トリエチルアンモニウム、シキミ酸トリエチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリエチルアンモニウム、オレイン酸トリエチルアンモニウム、ステアリン酸トリエチルアンモニウム、リノール酸トリエチルアンモニウム、リノレイン酸トリエチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリエチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリエチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリエチルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリエチルアンモニウム、ジクロロ酢酸トリエチルアンモニウム、トリクロロ酢酸トリエチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸トリエチルアンモニウム、マロン酸トリエチルアンモニウム、スルホン酸トリエチルアンモニウム、フマル酸トリエチルアンモニウム、酒石酸トリエチルアンモニウム、イタコン酸トリエチルアンモニウム、メサコン酸トリエチルアンモニウム、シトラコン酸トリエチルアンモニウム、リンゴ酸トリエチルアンモニウム、グルタル酸トリエチルアンモニウム；水酸化トリプロピルアンモニウム、塩化トリプロピルアンモニウム、臭化トリプロピルアンモニウム、沃化トリプロピルアンモニウム、フッ化トリプロピルアンモニウム、硝酸トリプロピルアンモニウム、硫酸トリプロピルアンモニウム、硫酸水素トリプロピルアンモニウム、リン酸トリプロピルアンモニウム、炭酸トリプロピルアンモニウム、フェノールトリプロピルアンモニウム、酢酸トリプロピルアンモニウム

ム、アジピン酸トリプロピルアンモニウム、アルギン酸トリプロピルアンモニウム、安息香酸トリプロピルアンモニウム、硫酸トリプロピルアンモニウム、クエン酸トリプロピルアンモニウム、ギ酸トリプロピルアンモニウム、炭酸水素トリプロピルアンモニウム、フタル酸トリプロピルアンモニウム、サリチル酸トリプロピルアンモニウム、コハク酸トリプロピルアンモニウム、マレイン酸トリプロピルアンモニウム、プロピオン酸トリプロピルアンモニウム、ブタン酸トリプロピルアンモニウム、ペンタン酸トリプロピルアンモニウム、ヘキサン酸トリプロピルアンモニウム、ヘプタン酸トリプロピルアンモニウム、オクタン酸トリプロピルアンモニウム、ノナン酸トリプロピルアンモニウム、デカン酸トリプロピルアンモニウム、シエウ酸トリプロピルアンモニウム、メチルマロン酸トリプロピルアンモニウム、セバシン酸トリプロピルアンモニウム、没食子酸トリプロピルアンモニウム、酪酸トリプロピルアンモニウム、メリット酸トリプロピルアンモニウム、アラキドン酸トリプロピルアンモニウム、シキミ酸トリプロピルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリプロピルアンモニウム、オレイン酸トリプロピルアンモニウム、ステアリン酸トリプロピルアンモニウム、リノール酸トリプロピルアンモニウム、リノレイン酸トリプロピルアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリプロピルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリプロピルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリプロピルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリプロピルアンモニウム、ジクロロ酢酸トリプロピルアンモニウム、トリクロロ酢酸トリプロピルアンモニウム、トリフルオロ酢酸トリプロピルアンモニウム、マロン酸トリプロピルアンモニウム、スルホン酸トリプロピルアンモニウム、フマル酸トリプロピルアンモニウム、酒石酸トリプロピルアンモニウム、イタコン酸トリプロピルアンモニウム、メサコン酸トリプロピルアンモニウム、シトラコン酸トリプロピルアンモニウム、リンゴ酸トリプロピルアンモニウム、グルタル酸トリプロピルアンモニウム；水酸化トリブチルアンモニウム、塩化トリブチルアンモニウム、臭化トリブチルアンモニウム、沃化トリブチルアンモニウム、フッ化トリブチルアンモニウム、硝酸トリブチルアンモニウム、硫酸トリブチルアンモニウム、硫酸水素トリブチルアンモニウム、リン酸トリブチルアンモニウム、炭酸トリブチルアンモニウム、フェノールトリブチルアンモニウム、酢酸トリブチルアンモニウム、アジピン酸トリブチルアンモニウム、アルギン酸トリブチルアンモニウム、安息香酸トリブチルアンモニウム、硫酸トリブチルアンモニウム、クエン酸トリブチルアンモニウム、ギ酸トリブチルアンモニウム、炭酸水素トリブチルアンモニウム、フタル酸トリブチルアンモニウム、サリチル酸トリブチルアンモニウム、コハク酸トリブチルアンモニウム、マレイン酸トリブチルアンモニウム、プロピオン酸トリブチルアンモニウム、ブタン酸トリブチルアンモニウム、

酸トリプチルアンモニウム、ベンタタン酸トリプチルアンモニウム、ヘキサン酸トリプチルアンモニウム、ヘプタン酸トリプチルアンモニウム、オクタン酸トリプチルアンモニウム、ノナン酸トリプチルアンモニウム、デカン酸トリプチルアンモニウム、シュウ酸トリプチルアンモニウム、メチルマロン酸トリプチルアンモニウム、セバシン酸トリプチルアンモニウム、没食子酸トリプチルアンモニウム、酪酸トリプチルアンモニウム、メリット酸トリプチルアンモニウム、アラキドン酸トリプチルアンモニウム、シキミ酸トリプチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリプチルアンモニウム、オレイン酸トリプチルアンモニウム、ステアリン酸トリプチルアンモニウム、リノール酸トリプチルアンモニウム、リノレイン酸トリプチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリプチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリプチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリプチルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリプチルアンモニウム、ジクロロ酢酸トリプチルアンモニウム、トリクロロ酢酸トリプチルアンモニウム、マロン酸トリプチルアンモニウム、スルホン酸トリプチルアンモニウム、フマル酸トリプチルアンモニウム、酒石酸トリプチルアンモニウム、イタコン酸トリプチルアンモニウム、メサコン酸トリプチルアンモニウム、シトラコン酸トリプチルアンモニウム、リンゴ酸トリプチルアンモニウム、グルタル酸トリプチルアンモニウム；水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、沃化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、硝酸テトラメチルアンモニウム、硫酸テトラメチルアンモニウム、硫酸水素テトラメチルアンモニウム、リン酸テトラメチルアンモニウム、炭酸テトラメチルアンモニウム、フェノールテトラメチルアンモニウム、酢酸テトラメチルアンモニウム、アジピン酸テトラメチルアンモニウム、アルギン酸テトラメチルアンモニウム、安息香酸テトラメチルアンモニウム、硫酸テトラメチルアンモニウム、クエン酸テトラメチルアンモニウム、ギ酸テトラメチルアンモニウム、炭酸水素テトラメチルアンモニウム、フタル酸テトラメチルアンモニウム、サリチル酸テトラメチルアンモニウム、コハク酸テトラメチルアンモニウム、マレイン酸テトラメチルアンモニウム、プロピオン酸テトラメチルアンモニウム、ブタン酸テトラメチルアンモニウム、ベンタタン酸テトラメチルアンモニウム、ヘキサン酸テトラメチルアンモニウム、ヘプタン酸テトラメチルアンモニウム、オクタン酸テトラメチルアンモニウム、ノナン酸テトラメチルアンモニウム、デカン酸テトラメチルアンモニウム、シュウ酸テトラメチルアンモニウム、メチルマロン酸テトラメチルアンモニウム、セバシン酸テトラメチルアンモニウム、没食子酸テトラメチルアンモニウム、酪酸テトラメチルアンモニウム、メリット酸テトラメチルアンモニウム、

ルホン酸テトラエチルアンモニウム、モノクロロ酢酸テトラエチルアンモニウム、ジクロロ酢酸テトラエチルアンモニウム、トリクロロ酢酸テトラエチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸テトラエチルアンモニウム、マロン酸テトラエチルアンモニウム、スルホン酸テトラエチルアンモニウム、フマル酸テトラエチルアンモニウム、酒石酸テトラエチルアンモニウム、イタコン酸テトラエチルアンモニウム、メサコン酸テトラエチルアンモニウム、シトラコン酸テトラエチルアンモニウム、リンゴ酸テトラエチルアンモニウム、グルタル酸テトラエチルアンモニウム；水酸化テトラプロピルアンモニウム、塩化テトラプロピルアンモニウム、臭化テトラプロピルアンモニウム、沃化テトラプロピルアンモニウム、フッ化テトラプロピルアンモニウム、硝酸テトラプロピルアンモニウム、硫酸テトラプロピルアンモニウム、硫酸水素テトラプロピルアンモニウム、リン酸テトラプロピルアンモニウム、炭酸テトラプロピルアンモニウム、フェノールテトラプロピルアンモニウム、酢酸テトラプロピルアンモニウム、アジピン酸テトラプロピルアンモニウム、アルギン酸テトラプロピルアンモニウム、安息香酸テトラプロピルアンモニウム、硫酸テトラプロピルアンモニウム、クエン酸テトラプロピルアンモニウム、ギ酸テトラプロピルアンモニウム、炭酸水素テトラプロピルアンモニウム、フタル酸テトラプロピルアンモニウム、サリチル酸テトラプロピルアンモニウム、コハク酸テトラプロピルアンモニウム、マレイン酸テトラプロピルアンモニウム、プロピオン酸テトラプロピルアンモニウム、ブタン酸テトラプロピルアンモニウム、ペンタン酸テトラプロピルアンモニウム、ヘキサン酸テトラプロピルアンモニウム、ヘプタン酸テトラプロピルアンモニウム、オクタン酸テトラプロピルアンモニウム、ノナン酸テトラプロピルアンモニウム、デカン酸テトラプロピルアンモニウム、シェウ酸テトラプロピルアンモニウム、メチルマロン酸テトラプロピルアンモニウム、セバシン酸テトラプロピルアンモニウム、没食子酸テトラプロピルアンモニウム、酪酸テトラプロピルアンモニウム、メリット酸テトラプロピルアンモニウム、アラキドン酸テトラプロピルアンモニウム、シキミ酸テトラプロピルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸テトラプロピルアンモニウム、オレイン酸テトラプロピルアンモニウム、ステアリン酸テトラプロピルアンモニウム、リノール酸テトラプロピルアンモニウム、リノレイン酸テトラプロピルアンモニウム、p-アミノ安息香酸テトラプロピルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸テトラプロピルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸テトラプロピルアンモニウム、モノクロロ酢酸テトラプロピルアンモニウム、ジクロロ酢酸テトラプロピルアンモニウム、トリクロロ酢酸テトラプロピルアンモニウム、トリフルオロ酢酸テトラプロピルアンモニウム、マロン酸テトラプロピルアンモニウム、スルホン酸テトラプロピルアンモニウム、フマ

ル酸テトラプロピルアンモニウム、酒石酸テトラプロピルアンモニウム、イタコン酸テトラプロピルアンモニウム、メサコン酸テトラプロピルアンモニウム、シトラコン酸テトラプロピルアンモニウム、リンゴ酸テトラプロピルアンモニウム、グルタル酸テトラプロピルアンモニウム；水酸化テラブチルアンモニウム、塩化テラブチルアンモニウム、臭化テラブチルアンモニウム、沃化テラブチルアンモニウム、フッ化テラブチルアンモニウム、硝酸テラブチルアンモニウム、硫酸テラブチルアンモニウム、硫酸水素テラブチルアンモニウム、リン酸テラブチルアンモニウム、炭酸テラブチルアンモニウム、フェノールテラブチルアンモニウム、酢酸テラブチルアンモニウム、アジピン酸テラブチルアンモニウム、アルギン酸テラブチルアンモニウム、安息香酸テラブチルアンモニウム、硫酸テラブチルアンモニウム、クエン酸テラブチルアンモニウム、ギ酸テラブチルアンモニウム、炭酸水素テラブチルアンモニウム、フタル酸テラブチルアンモニウム、サリチル酸テラブチルアンモニウム、コハク酸テラブチルアンモニウム、マレイン酸テラブチルアンモニウム、プロピオン酸テラブチルアンモニウム、ブタン酸テラブチルアンモニウム、ペンタン酸テラブチルアンモニウム、ヘキサン酸テラブチルアンモニウム、ヘプタン酸テラブチルアンモニウム、オクタン酸テラブチルアンモニウム、ノナン酸テラブチルアンモニウム、デカン酸テラブチルアンモニウム、シウ酸テラブチルアンモニウム、メチルマロン酸テラブチルアンモニウム、セバシン酸テラブチルアンモニウム、没食子酸テラブチルアンモニウム、酪酸テラブチルアンモニウム、メリット酸テラブチルアンモニウム、アラキドン酸テラブチルアンモニウム、シキミ酸テラブチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸テラブチルアンモニウム、オレイン酸テラブチルアンモニウム、ステアリン酸テラブチルアンモニウム、リノール酸テラブチルアンモニウム、リノレイン酸テラブチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸テラブチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸テラブチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸テラブチルアンモニウム、モノクロロ酢酸テラブチルアンモニウム、ジクロロ酢酸テラブチルアンモニウム、トリクロロ酢酸テラブチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸テラブチルアンモニウム、マロン酸テラブチルアンモニウム、スルホン酸テラブチルアンモニウム、フマル酸テラブチルアンモニウム、酒石酸テラブチルアンモニウム、イタコン酸テラブチルアンモニウム、メサコン酸テラブチルアンモニウム、シトラコン酸テラブチルアンモニウム、リンゴ酸テラブチルアンモニウム、グルタル酸テラブチルアンモニウム；水酸化トリメチルベンジルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム、臭化トリメチルベンジルアンモニウム、沃化トリメチルベンジルアンモニウム、

リメチルベンジルアンモニウム、フッ化トリメチルベンジルアンモニウム、硝酸トリメチルベンジルアンモニウム、硫酸トリメチルベンジルアンモニウム、硫酸水素トリメチルベンジルアンモニウム、リン酸トリメチルベンジルアンモニウム、炭酸トリメチルベンジルアンモニウム、フェノールトリメチルベンジルアンモニウム、酢酸トリメチルベンジルアンモニウム、アジピン酸トリメチルベンジルアンモニウム、アルギン酸トリメチルベンジルアンモニウム、安息香酸トリメチルベンジルアンモニウム、硫酸トリメチルベンジルアンモニウム、クエン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ギ酸トリメチルベンジルアンモニウム、炭酸水素トリメチルベンジルアンモニウム、フタル酸トリメチルベンジルアンモニウム、サリチル酸トリメチルベンジルアンモニウム、コハク酸トリメチルベンジルアンモニウム、マレイン酸トリメチルベンジルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ブタン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ペンタン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ヘキサン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ヘプタン酸トリメチルベンジルアンモニウム、オクタン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ノナン酸トリメチルベンジルアンモニウム、デカン酸トリメチルベンジルアンモニウム、シウ酸トリメチルベンジルアンモニウム、メチルマロン酸トリメチルベンジルアンモニウム、セバシン酸トリメチルベンジルアンモニウム、没食子酸トリメチルベンジルアンモニウム、酪酸トリメチルベンジルアンモニウム、メリット酸トリメチルベンジルアンモニウム、アラキドン酸トリメチルベンジルアンモニウム、シキミ酸トリメチルベンジルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリメチルベンジルアンモニウム、オレイン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ステアリン酸トリメチルベンジルアンモニウム、リノール酸トリメチルベンジルアンモニウム、リノレイン酸トリメチルベンジルアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリメチルベンジルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリメチルベンジルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリメチルベンジルアンモニウム、ジクロロ酢酸トリメチルベンジルアンモニウム、トリクロロ酢酸トリメチルベンジルアンモニウム、トリフルオロ酢酸トリメチルベンジルアンモニウム、マロン酸トリメチルベンジルアンモニウム、スルホン酸トリメチルベンジルアンモニウム、フマル酸トリメチルベンジルアンモニウム、酒石酸トリメチルベンジルアンモニウム、イタコン酸トリメチルベンジルアンモニウム、メサコン酸トリメチルベンジルアンモニウム、シトラコン酸トリメチルベンジルアンモニウム、リンゴ酸トリメチルベンジルアンモニウム、グルタル酸トリメチルベンジルアンモニウム；

【0021】水酸化エタノールアンモニウム、塩化エタノールアンモニウム、臭化エタノールアンモニウム、沃

化エタノールアンモニウム、フッ化エタノールアンモニウム、硝酸エタノールアンモニウム、硫酸エタノールアンモニウム、硫酸水素エタノールアンモニウム、リン酸エタノールアンモニウム、炭酸エタノールアンモニウム、フェノールエタノールアンモニウム、酢酸エタノールアンモニウム、アジピン酸エタノールアンモニウム、アルギン酸エタノールアンモニウム、安息香酸エタノールアンモニウム、硫酸エタノールアンモニウム、クエン酸エタノールアンモニウム、ギ酸エタノールアンモニウム、炭酸水素エタノールアンモニウム、フタル酸エタノールアンモニウム、サリチル酸エタノールアンモニウム、コハク酸エタノールアンモニウム、マレイン酸エタノールアンモニウム、プロピオン酸エタノールアンモニウム、ブタン酸エタノールアンモニウム、ペンタン酸エタノールアンモニウム、ヘキサン酸エタノールアンモニウム、ヘプタン酸エタノールアンモニウム、オクタン酸エタノールアンモニウム、ノナン酸エタノールアンモニウム、デカン酸エタノールアンモニウム、シウ酸エタノールアンモニウム、メチルマロン酸エタノールアンモニウム、セバシン酸エタノールアンモニウム、モノクロロ酢酸エタノールアンモニウム、トリフルオロ酢酸エタノールアンモニウム、マロン酸エタノールアンモニウム、スルホン酸エタノールアンモニウム、フマル酸エタノールアンモニウム、酒石酸エタノールアンモニウム、イタコン酸エタノールアンモニウム、メサコン酸エタノールアンモニウム、シトラコン酸エタノールアンモニウム、リンゴ酸エタノールアンモニウム、グルタル酸エタノールアンモニウム；水酸化ジエタノールアンモニウム、塩化ジエタノールアンモニウム、臭化ジエタノールアンモニウム、沃化ジエタノールアンモニウム、フッ化ジエタノールアンモニウム、硝酸ジエタノールアンモニウム、硫酸ジエタノールアンモニウム、硫酸水素ジエタノールアンモニウム、リン酸ジエタノールアンモニウム、炭酸ジエタノールアンモニウム、フェノールジエタノールアンモニウム、酢酸ジエタノールアンモニウム、アジピン酸ジエタノールアンモニウム、アルギン酸ジエタノールアンモニウム、安息香酸ジエタノールアンモニウム、硫酸ジエタノールアンモニウム、クエン酸ジエタノールアンモニウム、ギ酸ジエタノールアンモニウム、

炭酸水素ジエタノールアンモニウム、フタル酸ジエタノールアンモニウム、サリチル酸ジエタノールアンモニウム、コハク酸ジエタノールアンモニウム、マレイン酸ジエタノールアンモニウム、プロピオン酸ジエタノールアンモニウム、ブタン酸ジエタノールアンモニウム、ペントン酸ジエタノールアンモニウム、ヘキサン酸ジエタノールアンモニウム、オクタン酸ジエタノールアンモニウム、ノナン酸ジエタノールアンモニウム、デカン酸ジエタノールアンモニウム、デカン酸ジエタノールアンモニウム、デカン酸ジエタノールアンモニウム、メチルマロン酸ジエタノールアンモニウム、セバシン酸ジエタノールアンモニウム、没食子酸ジエタノールアンモニウム、酪酸ジエタノールアンモニウム、メリット酸ジエタノールアンモニウム、アラキドン酸ジエタノールアンモニウム、シキミ酸ジエタノールアンモニウム、2-エチルヘキサン酸ジエタノールアンモニウム、オレイン酸ジエタノールアンモニウム、ステアリン酸ジエタノールアンモニウム、リノール酸ジエタノールアンモニウム、リノレイン酸ジエタノールアンモニウム、p-アミノ安息香酸ジエタノールアンモニウム、p-トルエンスルホン酸ジエタノールアンモニウム、ベンゼンスルホン酸ジエタノールアンモニウム、モノクロロ酢酸ジエタノールアンモニウム、ジクロロ酢酸ジエタノールアンモニウム、トリフルオロ酢酸ジエタノールアンモニウム、トリフルオロ酢酸ジエタノールアンモニウム、マロン酸ジエタノールアンモニウム、スルホン酸ジエタノールアンモニウム、フマル酸ジエタノールアンモニウム、酒石酸ジエタノールアンモニウム、イタコン酸ジエタノールアンモニウム、メサコン酸ジエタノールアンモニウム、シトラコン酸ジエタノールアンモニウム、リンゴ酸ジエタノールアンモニウム、グルタル酸ジエタノールアンモニウム；水酸化トリエタノールアンモニウム、塩化トリエタノールアンモニウム、臭化トリエタノールアンモニウム、沃化トリエタノールアンモニウム、フッ化トリエタノールアンモニウム、硝酸トリエタノールアンモニウム、硫酸トリエタノールアンモニウム、硫酸水素トリエタノールアンモニウム、リン酸トリエタノールアンモニウム、炭酸トリエタノールアンモニウム、フェノールトリエタノールアンモニウム、酢酸トリエタノールアンモニウム、アジピン酸トリエタノールアンモニウム、アルギン酸トリエタノールアンモニウム、安息香酸トリエタノールアンモニウム、硫酸トリエタノールアンモニウム、クエン酸トリエタノールアンモニウム、ギ酸トリエタノールアンモニウム、炭酸水素トリエタノールアンモニウム、フタル酸トリエタノールアンモニウム、サリチル酸トリエタノールアンモニウム、コハク酸トリエタノールアンモニウム、マレイン酸トリエタノールアンモニウム、プロピオン酸トリエタノールアンモニウム、ブタン酸トリエタノールアンモニウム、ペントン酸トリエタノールアンモニウム、ヘキサン酸トリエタノールアンモニウム、ヘ

ブタン酸トリエタノールアンモニウム、オクタン酸トリエタノールアンモニウム、ノナン酸トリエタノールアンモニウム、デカン酸トリエタノールアンモニウム、シユウ酸トリエタノールアンモニウム、メチルマロン酸トリエタノールアンモニウム、セバシン酸トリエタノールアンモニウム、没食子酸トリエタノールアンモニウム、酪酸トリエタノールアンモニウム、メリット酸トリエタノールアンモニウム、アラキドン酸トリエタノールアンモニウム、シキミ酸トリエタノールアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリエタノールアンモニウム、オレイン酸トリエタノールアンモニウム、ステアリン酸トリエタノールアンモニウム、リノール酸トリエタノールアンモニウム、リノレイン酸トリエタノールアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリエタノールアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリエタノールアンモニウム、モノクロロ酢酸トリエタノールアンモニウム、ジクロロ酢酸トリエタノールアンモニウム、トリクロロ酢酸トリエタノールアンモニウム、トリフルオロ酢酸トリエタノールアンモニウム、マロン酸トリエタノールアンモニウム、スルホン酸トリエタノールアンモニウム、フマル酸トリエタノールアンモニウム、酒石酸トリエタノールアンモニウム、イタコン酸トリエタノールアンモニウム、メサコン酸トリエタノールアンモニウム、シトラコン酸トリエタノールアンモニウム、リンゴ酸トリエタノールアンモニウム、グルタル酸トリエタノールアンモニウム；一般式(5)で表される化合物としては、水酸化ピリジニウム、塩化ピリジニウム、臭化ピリジニウム、沃化ピリジニウム、フッ化ピリジニウム、硝酸ピリジニウム、硫酸ピリジニウム、硫酸水素ピリジニウム、リン酸ピリジニウム、炭酸ピリジニウム、フェノールピリジニウム、酢酸ピリジニウム、アジピン酸ピリジニウム、アルギン酸ピリジニウム、安息香酸ピリジニウム、硫酸ピリジニウム、クエン酸ピリジニウム、ギ酸ピリジニウム、炭酸水素ピリジニウム、フタル酸ピリジニウム、サリチル酸ピリジニウム、コハク酸ピリジニウム、マレイン酸ピリジニウム、プロピオン酸ピリジニウム、ブタン酸ピリジニウム、ペントン酸ピリジニウム、ヘキサン酸ピリジニウム、ヘブタン酸ピリジニウム、オクタン酸ピリジニウム、ノナン酸ピリジニウム、デカン酸ピリジニウム、シユウ酸ピリジニウム、メチルマロン酸ピリジニウム、セバシン酸ピリジニウム、没食子酸ピリジニウム、酪酸ピリジニウム、メリット酸ピリジニウム、アラキドン酸ピリジニウム、シキミ酸ピリジニウム、2-エチルヘキサン酸ピリジニウム、オレイン酸ピリジニウム、ステアリン酸ピリジニウム、リノール酸ピリジニウム、リノレイン酸ピリジニウム、p-アミノ安息香酸ピリジニウム、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム、モノクロロ酢酸ピリジニウム、ジクロロ酢酸ピリジニウム、トリクロロ酢酸ピリジニウム、

シクロオクタンフタル酸塩、ジアザビシクロオクタンシユウ酸塩、ジアザビシクロオクタンイタコン酸塩、ジアザビシクロオクタンマロン酸塩、ジアザビシクロオクタンギ酸塩、ジアザビシクロオクタン酪酸塩、ジアザビシクロオクタンリンゴ酸塩、ジアザビシクロノナン塩酸塩、ジアザビシクロノナン臭酸塩、ジアザビシクロノナン硝酸塩、ジアザビシクロノナン硫酸塩、ジアザビシクロノナン硫酸水素塩、ジアザビシクロノナン炭酸塩、ジアザビシクロノナン炭酸水素塩、ジアザビシクロノナン酢酸塩、ジアザビシクロノナンマレイン酸塩、ジアザビシクロノナンフタル酸塩、ジアザビシクロノナンシユウ酸塩、ジアザビシクロノナンイタコン酸塩、ジアザビシクロノナンマロン酸塩、ジアザビシクロノナンギ酸塩、ジアザビシクロノナン酪酸塩、ジアザビシクロノナンリソゴ酸塩、ジアザビシクロウンデセン塩酸塩、ジアザビシクロウンデセン臭酸塩、ジアザビシクロウンデセン硝酸塩、ジアザビシクロウンデセン硫酸塩、ジアザビシクロウンデセン硫酸水素塩、ジアザビシクロウンデセン炭酸塩、ジアザビシクロウンデセン炭酸水素塩、ジアザビシクロウンデセン酢酸塩、ジアザビシクロウンデセンマレイン酸塩、ジアザビシクロウンデセンフタル酸塩、ジアザビシクロウンデセンシユウ酸塩、ジアザビシクロウンデセンイタコン酸塩、ジアザビシクロウンデセンマロン酸塩、ジアザビシクロウンデセンギ酸塩、ジアザビシクロウンデセン酪酸塩、ジアザビシクロウンデセンリソゴ酸塩などを挙げることができる。これらの中で、水酸化塗素オニウム塩化合物とカルボン酸塗素オニウム塩化合物を好ましい例として挙げることができ、水酸化アンモニウム化合物とカルボン酸アンモニウム塩化合物が特に好ましい。これらの(B)成分は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0022】上記(B)成分の使用量は、化合物(1)～(3)中のR¹ O-基、R² O-基、R¹ O-基およびR² O-基で表される基の総量1モルに対して、通常、0.00001～1モル、好ましくは0.00005～0.5モルである。(B)成分の使用量が上記範囲内であれば、反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ない。なお、上記(A)成分を加水分解、縮合させる際に、(A)成分1モル当たり0.5～150モルの(C)水を用いることが好ましく、0.5～130モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.5モル未満であると塗膜の耐クラック性が劣る場合があり、150モルを越えると加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化が生じる場合がある。本発明の(A)成分の加水分解時に使用する(D)沸点100℃以下のアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノールを挙げることができる。沸点100℃以下のアルコールの使用量は、(A)成分1モルに対して通常3～100モル、好ましくは5～80モルである。(A)成分を加水分解

する際の濃度としては0.5～10%（完全加水分解縮合物換算）であり、より好ましくは1～8%である。また、この際の反応温度としては、通常、0～100℃、好ましくは15～90℃である。

【0023】本発明の膜形成用組成物の具体的な製造方法としては、例えば、(D)成分と(E)成分中化合物(1)～(3)を混合して、水を連続的または断続的に添加して、加水分解し、縮合すればよく、特に限定されないが、下記1)～11)の方法などを挙げることができる。

- 1) (A)成分を構成する化合物(1)～(3)、(B)成分、(C)成分および(C)成分からなる混合物に、所定量の水を加えて、加水分解・縮合反応を行う方法。
- 2) (A)成分を構成する化合物(1)～(3)、(B)成分、(D)成分からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行う方法。
- 3) (A)成分を構成する化合物(1)～(3)、(D)成分からなる混合物に、所定量の水および(B)成分を加えて、加水分解・縮合反応を行う方法。
- 4) (A)成分を構成する化合物(1)～(3)、(D)成分からなる混合物に、所定量の水および(B)成分を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行う方法。
- 5) (D)成分、水および(B)成分からなる混合物に、所定量の(A)成分を構成する化合物(1)～(3)を加えて、加水分解・縮合反応を行う方法。
- 6) (D)成分、水および(B)成分からなる混合物に、所定量の(A)成分を構成する化合物(1)～(3)を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解・縮合反応を行う方法。
- 7) (D)成分、水および(B)成分からなる混合物に、所定量の(A)成分を構成する化合物(1)～(3)を加えて、加水分解・縮合反応を行い、pH調整剤を添加する方法。
- 8) (D)成分、水および(B)成分からなる混合物に、所定量の(A)成分を構成する化合物(1)～(3)を加えて、加水分解・縮合反応を行い、溶液の一定濃度に濃縮した後pH調整剤を添加する方法。
- 9) 上記1)～8)の方法で得られた溶液を、有機溶剤で抽出する方法。
- 10) 上記1)～8)の方法で得られた溶液を、有機溶剤で置換する方法。
- 11) 上記1)～8)の方法で得られた溶液を、有機溶剤で抽出した後、別な有機溶剤で置換する方法。

このようにして得られる(A)成分の加水分解縮合物の慣性半径は、GPC（屈折率、粘度、光散乱測定）法による慣性半径で、好ましくは4～50nm、さらに好ましくは6～40nm、特に好ましくは7～30nmである。

る。加水分解結合物の慣性半径が4～50nmであると、得られるシリカ系膜の比誘電率、弾性率および膜の均一性に特に優れるものとできる。また、このようにして得られる(A)加水分解結合物は、粒子状の形態をとっていないことにより、基板状への塗布性が優れるという特徴を有している。粒子状の形態をとっていないことは、例えば透過型電子顕微鏡観察(TEM)により確認される。

【0024】さらに、(A)成分のを加水分解、縮合した後、膜形成用組成物のpHを7以下に調整することが好ましい。pHを調整する方法としては、

- ①pH調整剤を添加する方法、
- ②常圧または減圧下で、組成物中より(B)成分を留去する方法、
- ③窒素、アルゴンなどのガスをバーリングすることにより、組成物中から(B)成分を除去する方法、
- ④イオン交換樹脂により、組成物中から(B)成分を除去する方法、
- ⑤抽出や洗浄によって(B)成分を系外に除去する方法、

などが挙げられる。これらの方法は、それぞれ、組み合わせて用いてよい。

【0025】ここで、上記pH調整剤としては、無機酸や有機酸が挙げられる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、ホウ酸、シウ酸などを挙げることができる。また、有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、グルタル酸の加水分解物、無水マレイン酸の加水分解物、無水フタル酸の加水分解物などを挙げることができる。これら化合物は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0026】上記pH調整剤による組成物のpHは、7以下、好ましくは1～6に調整される。このように、加水分解結合物の慣性半径を4～50nmとなしたのち、上記pH調整剤により上記範囲内にpHを調整することにより、得られる組成物の貯蔵安定性が向上するという効果が得られる。pH調整剤の使用量は、組成物のpHが上記範囲内となる量であり、その使用量は、適宜選択される。

【0027】上記の製造方法9)～11)で使用する有

機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒および非プロトン系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、i-ブロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペントノール、i-ペントノール、2-メチルブタノール、sec-ペントノール、t-ペントノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペントノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

【0028】エチレングリコール、1, 2-ブロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4, 2-メチルペンタンジオール-2, 4、ヘキサンジオール-2, 5、ヘプタンジオール-2, 4, 2-エチルヘキサンジオール-1, 3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0029】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-

ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサン、2-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、2, 4-ペタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチョンなどのほか、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロー-2, 4-ヘプタンジオンなどの β -ジケトン類などが挙げられる。これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0030】アミド系溶媒としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルモルホリン、N-アセチルピペリジン、N-アセチルピロリジンなどが挙げられる。これらのアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0031】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸-*n*-プロピル、酢酸-*i*-ブチル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸-*i*-ブチル、酢酸-*s*ec-ブチル、酢酸-*n*-ペンチル、酢酸-*s*ec-ペンチル、酢酸-3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸-2-エ

R^{15} O (CHCH₂CH₂O) ₂ R¹⁶

(R¹⁵ およびR¹⁶ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基またはCH₂CO-から選ばれる1価の有機基を示し、gは1~2の整数を表す。)

以上の有機溶媒は、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0033】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤、シランカップリング剤、ラジカル発生剤、トリアゼン化合物などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30m μ 、好ましくは10~20m μ 、固体分濃度が10~40重量%程度のものである。このよう、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾ

10

20

30

40

50

チルブチル、酢酸-2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸-*n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-*n*-ブチル、プロピオン酸-*i*-アミル、シウ酸ジエチル、シウ酸-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸-*n*-ブチル、乳酸-*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。これらのエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。非プロトン系溶媒としては、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、N, N, N', N'-テトラエチルスルフアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチルモルホロン、N-メチルピロール、N-エチルピロール、N-メチル- Δ 3-ピロリン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N, N-ジメチルピペラジン、N-メチルイミダゾール、N-メチル-4-ピペリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチルテトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノンなどを挙げることができる。

【0032】これらの有機溶剤の中で、特に下記一般式(6)で表される溶剤を使用することが好ましい。

· · · · (6)

ル; 触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200; 川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物などを挙げることができる。

【0034】ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物としては、ポリメチレンオキサイド構造、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキ

シド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシメチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。ポリオキシチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーとしては下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。

– (X) j – (Y) k –
– (X) j – (Y) k – (X) l –

(式中、Xは–CH₂CH₂O–で表される基を、Yは–CH₂CH(OCH₃)O–で表される基を示し、jは1~90、kは10~99、lは0~90の数を示す)

これらの中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、などのエーテル型化合物をより好ましい例として挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0035】界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ(メタ)アクリレート系界面活性剤などを挙げることができ、好ましくはフッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤を挙げることができる。

【0036】フッ素系界面活性剤としては、例えば1,1,2,2-テトラフロロオクチル(1,1,2,2-テトラフロロプロピル)エーテル、1,1,2,2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1,1,2,2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1,1,2,2,3,3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、オクタ

プロピレングリコールジ(1,1,2,2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ(1,1,2,2,3,3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、パーフロロデシルスルホン酸ナトリウム、1,1,2,2,8,8,9,9,10,10-デカフロロデカン、1,1,2,2,3,3-ヘキサフロロデカン、N-[3-(パーフロオクタンスルホニアミド)プロピル]-N,N-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パーフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル-N-エチルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステル等の末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げることができる。また、市販品としてはメガファックF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、エフトップEF301、同303、同352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)、BM-100、BM-1100(裕商(株)製)、NBX-15(株)ネオス)などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げることができる。これらの中でも、上記メガファックF172、BM-1000、BM-1100、NBX-15が特に好ましい。シリコーン系界面活性剤としては、例えばSH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA(いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製などを用いることができる。これらの中でも、上記SH28PA、SH30PAが特に好ましい。

【0037】界面活性剤の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物)に対して通常0.0001~10重量部である。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0038】シランカップリング剤としては、例えば3-アミノグリジロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノメタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、1-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロ

ピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルドリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリエトキシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、10-トリエトキシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、9-トリメトキシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0039】ラジカル発生剤としては、例えばイソブチリルパーオキサイド、 α 、 α' ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-nプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、 $1, 1, 3, 3$ -テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス(4- t -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネート、 t -ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ジメトキブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート、 t -ブチルパーオキシネオデカノエート、 $2, 4$ -ジクロロベンゾイルパーオキサイド、 t -ヘキシルパーオキシピバレート、 t -ブチルパーオキシピバレート、 $3, 5, 5$ -トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、 $1, 1, 3, 3$ -テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、スクシニックパーオキサイド、 $2, 5$ -ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、 t -ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、m-トルオイルアンドベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、 t -ブチルパーオキシイソブチレート、ジ- t -ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサン、 $1, 1$ -ビス(t -ヘキシルパーオキシ)-

3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t -ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t -ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t -ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4-ジ- t -ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(t -ブチルパーオキシ)シクロデカン、 t -ヘキシルパーオキシイソブチルモノカーボネート、 t -ブチルパーオキシマレイン酸、 t -ブチルパーオキシ-10-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(m-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、 t -ブチルパーオキシイソブチルモノカーボネート、 t -ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、 t -ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、 t -ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(t -ブチルパーオキシ)ブタン、 t -ブチルパーオキシベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ビス(t -ブチルパーオキシ)バレレート、ジ- t -ブチルパーオキシソフタレート、 α, α' ビス(t -ブチルパーオキシ)ジイソブチルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t -ブチルパーオキシ)ヘキサン、 t -ブチルクミルパーオキサイド、ジ- t -ブチルパーオキサイド、p-メンタンヒドロパーオキサイド、 $2, 5$ -ジメチル-2, 5-ジ(t -ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジイソブチルベンゼンヒドロパーオキサイド、 t -ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、 $1, 1, 3, 3$ -テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、 t -ヘキシルヒドロパーオキサイド、 t -ブチルヒドロパーオキサイド、 $2, 3$ -ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等を挙げることができる。ラジカル発生剤の配合量は、重合体100重量部に対し、0.1~10重量部が好ましい。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0040】トリアゼン化合物としては、例えば、 $1, 2$ -ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、 $1, 3$ -ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、 $1, 4$ -ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)エーテル、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)メタン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルホン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルフィド、 $2, 2$ -ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)フェニル]-1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 $2, 2$ -ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)フェニル]プロパン、 $1, 3, 5$ -トリス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、 $2, 7$ -50

ビス [3, 3-ジメチルトリアゼニル] - 9, 9-ビス [4- (3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス [3-メチル-4- (3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) - 9, 9-ビス [3-フェニル-4- (3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) - 9, 9-ビス [3-プロペニル-4- (3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) - 9, 9-ビス [3-フルオロ-4- (3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) - 9, 9-ビス [3, 5-ジフルオロ-4- (3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレン、2, 7-ビス (3, 3-ジメチルトリアゼニル) - 9, 9-ビス [3-トリフルオロメチル-4- (3, 3-ジメチルトリアゼニル) フェニル] フルオレンなどが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0041】このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2～30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2～30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮および上記有機溶剤による希釈によって行われる。本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンドルコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0042】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～2.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1～5.0μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80～600℃程度の温度で、通常、5～240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オープン、ファーネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。また、電子線や紫外線を照射することによっても塗膜を形成させることができる。また、上記塗膜の硬化速度を制御するため、必要に

装置：東ソー（株）製、GPCシステム モデル GPC-8020

東ソー（株）製、カラム Alpha 5000/3000

ビスコテック社製、粘度検出器および光散乱検出器

モデル T-60 デュアルメーター

キャリア溶液：10mMのLiBrを含むメタノール

キャリア送液速度：1ml/min

応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。このようにして得られる本発明のシリカ系膜は、膜密度が、通常、0.35～1.2g/cm³、好ましくは0.4～1.1g/cm³、さらに好ましくは0.5～1.0g/cm³である。膜密度が0.35g/cm³未満では、塗膜の機械的強度が低下し、一方、1.2g/cm³を超えると低比誘電率が得られない。また、本発明のシリカ系膜は、BJH法による細孔分布測定において、10nm以上の空孔が認められず、微細配線間の層間絶縁膜材料として好ましい。さらに、本発明のシリカ系膜は、吸水性が低い点に特徴を有し、例えば、塗膜を127℃、2.5atm、100%RHの環境に1時間放置した場合、放置後の塗膜のIRスペクトル観察からは塗膜への水の吸着は認められない。この吸水性は、本発明における膜形成用組成物に用いられる化合物（1）のテトラアルコキシシラン類の量により、調整することができる。さらに、本発明のシリカ系膜の比誘電率は、通常、2.6～1.2、好ましくは2.5～1.2、さらに好ましくは2.4～1.2である。

【0043】このようにして得られる層間絶縁膜は、塗膜の比誘電率の温度依存性が小さく、PCT後の比誘電率変化が少なく、かつ塗膜の機械的強度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜やエッチングストッパー膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層レジストを用いた半導体作製工程の中間層、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁膜などの用途に有用である。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、各種の評価は、次のようにして行なった。

【0045】慣性半径

下記条件によるゲルパーキエーションクロマトグラフィー（GPC）（屈折率、粘度、光散乱測定）法により測定した。試料溶液：シラン化合物の加水分解縮合物を、固形分濃度が0.25%となるように、10mMのLiBrを含むメタノールで希釈し、GPC（屈折率、粘度、光散乱測定）用試料溶液とした。

カラム温度: 40°C

【0046】比誘電率の温度依存

8インチシリコンウエハ上に、スピンドルコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80°Cで2分間、窒素雰囲気200°Cで2分間基板を乾燥し、さらに415°Cの窒素雰囲気のホットプレートで30分間基板を焼成した。この膜に対して、実施例に示すシリコン化合物による表面処理を行った。得られた膜に対して蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ比誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプル温度23°C、湿度50%のクリーンルーム内に2週間放置した後、周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード(株)製、HP16451B電極およびHP4284AプレシジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の23°Cおよび200°Cにおける比誘電率を測定した。

【0047】PCT後の比誘電率

8インチシリコンウエハ上に、スピンドルコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80°Cで2分間、窒素雰囲気200°Cで2分間基板を乾燥し、さらに420°Cの真空雰囲気のホットプレートで25分間基板を焼成した。得られた膜に対して110°C、湿度100%RH、2気圧の条件でPCTを1時間行い、蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ比誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード(株)製、HP16451B電極およびHP4284AプレシジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の比誘電率を測定した。

【0048】塗膜の機械的強度(弾性率)

8インチシリコンウエハ上に、スピンドルコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80°Cで2分間、窒素雰囲気200°Cで2分間基板を乾燥し、さらに420°Cの真空雰囲気のホットプレートで25分間基板を焼成した。得られた膜の弾性率は、ナノインデンタX-P(ナノインスツルメント社製)を用いて、連続剛性測定法により測定した。

【0049】実施例1

石英製セパラブルフラスコに、エタノール471g、イオン交換水237gと25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液17.2gを入れ、均一に攪拌した。この溶液にメチルトリメトキシシラン44.9gとテトラエトキシシラン68.6gの混合物を添加した。溶液を55°Cに保ったまま、2時間反応を行った。この溶液に20%マレイン酸水溶液28gとプロピレングリコールモノプロピルエーテル440gを加え、その後、50°Cのエバポレーターを用いて溶液を10% (完全加水分解縮合物換算)となるまで濃縮した。この溶液に酢酸エチル300gとイオン交換水300gを添加し、液々抽出を行った。上層の溶液を取り出し、50°Cのエバポレーター

を用いて溶液を10% (完全加水分解縮合物換算)となるまで濃縮し、反応液①を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、20.3nmであった。この溶液を0.2μm孔径のテフロン(登録商標)製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンドルコート法でシリコンウエハ上に塗布後焼成することで塗膜を得た。本塗膜の評価結果を表1に示す。

10 【0050】実施例2

合成例1において、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに25%酢酸アンモニウム水溶液を使用した以外は合成例1と同様にして、反応液②を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、17.5nmであった。この溶液を実施例1と同様にして評価を行った。本塗膜の評価結果を表1に示す。

【0051】実施例3

合成例1において、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに25%マレイン酸テトラメチルアンモニウム水溶液を使用した以外は合成例1と同様にして、反応液③を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、21.3nmであった。この溶液を実施例1と同様にして評価を行った。本塗膜の評価結果を表1に示す。

【0052】実施例4

合成例1において、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに25%酢酸ピリジニウム水溶液を使用した以外は合成例1と同様にして、反応液④を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、15.3nmであった。この溶液を実施例1と同様にして評価を行った。本塗膜の評価結果を表1に示す。

【0053】実施例5

合成例1において、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに25%ジアザビンクロウンデセン酢酸塩水溶液を使用した以外は合成例1と同様にして、反応液⑤を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、19.7nmであった。この溶液を実施例1と同様にして評価を行った。本塗膜の評価結果を表1に示す。

【0054】実施例6

合成例1において、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに25%塩化テトラメチルアンモニウム水溶液を使用した以外は合成例1と同様にして、反応液⑥を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、18.7nmであった。この溶液を実施例1と同様にして評価を行った。本塗膜の評価結果を表1に示す。

【0055】比較例1

合成例1において、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに25%酢酸水溶液を使用した以外

は合成例1と同様にして、反応液⑦を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、0.2nmであつた。この溶液を実施例1と同様にして評価を行つた。本塗

膜の評価結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

	反応液	比誘電率の温度依存性		PCT後の比誘電率	塗膜の弾性率(GPa)
		23°C	200°C		
実施例1	反応液①	2.21	2.16	2.22	5.8
実施例2	反応液②	2.33	2.36	2.35	6.5
実施例3	反応液③	2.19	2.12	2.23	5.3
実施例4	反応液④	2.44	2.40	2.46	8.5
実施例5	反応液⑤	2.24	2.19	2.26	5.9
実施例6	反応液⑥	2.28	2.24	2.29	6.1
比較例1	反応液⑦	3.04	2.60	3.45	4.6

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、窒素オニウム塩化合物、沸点100°C以下のアルコール、水の存在下アルコキシシラン加水分解および／または縮合を行うことで、

塗膜の比誘電率の温度依存性が小さく、PCT後の比誘電率変化が少なく、かつ塗膜の機械的強度に優れた膜形成用組成物（層間絶縁膜用材料）を提供することが可能である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 DL021 DL031 DL041 DL161
 GA01 GA02 GA03 GA06 GA07
 GA08 GA12 GA13 JA19 JA20
 JA22 JA26 JA27 JA33 JA43
 JA56 JB01 JB11 JB13 JB25
 JB29 JB30 JC17 KA03 KA06
 LA03 MA08 MA10 NA11 NA21
 PA19 PB09